

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-333313

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int.Cl. G02F 1/133  
G02B 5/30  
G02F 1/1335

(21)Application number : 04-184275

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1992

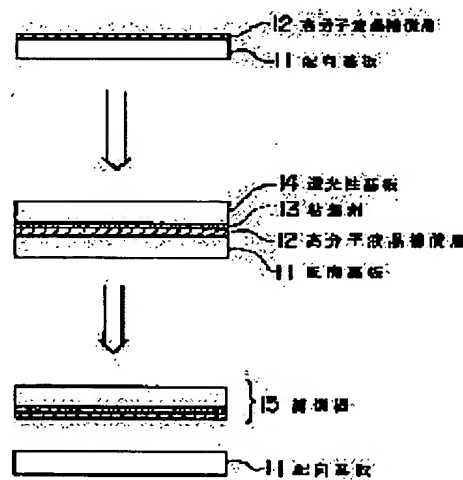
(72)Inventor : YAMANASHI TERUAKI  
SUZUKI SHINICHIRO  
TSUJIMOTO YOSHIO  
KIYOHARA TOSHIKAZU

## (54) PRODUCTION OF COMPENSATION PLATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve the uniformity of the film thickness of a high-polymer liquid crystal compensation layer by using a surfactant at the time of applying a high-polymer liquid crystal on an oriented substrate.

**CONSTITUTION:** A high-polymer liquid crystal soln. contg. the surfactant is applied on the oriented substrate 11 having an ability to orient the high-polymer liquid crystal. The surfactant is added at 0.01 to 10wt.% of the weight of the liquid crystalline high polymer to the soln. contg. the liquid crystalline high polymer. The substrate is then heat treated at a prescribed temp. after the removal of the solvent to orient the high-polymer liquid crystal and is cooled to immobilize the orientation structure, by which the compensation layer 12 is formed. A light transmissive substrate 14 is stuck via an adhesive 13 onto the compensation layer 12. The compensation layer 12 is peeled and is transferred to the light transmissive substrate 14 side, by which a compensation plate 15 is produced. Namely, a leveling effect effectual at the time of applying and drying is generated by adding the surfactant to the high-polymer liquid crystal soln., by which the coating film having the high uniformity of the film thickness is obtd.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-333313

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/133	5 0 0	7348-2K		
G 0 2 B 5/30		9018-2K		
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	7811-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 30 頁)

(21)出願番号 特願平4-184275

(22)出願日 平成4年(1992)6月3日

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 山梨 輝昭

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 鈴木 慎一郎

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石

油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 辻本 芳男

東京都大田区池上7の2の10 イケガミフ

ラット302

(74)代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)

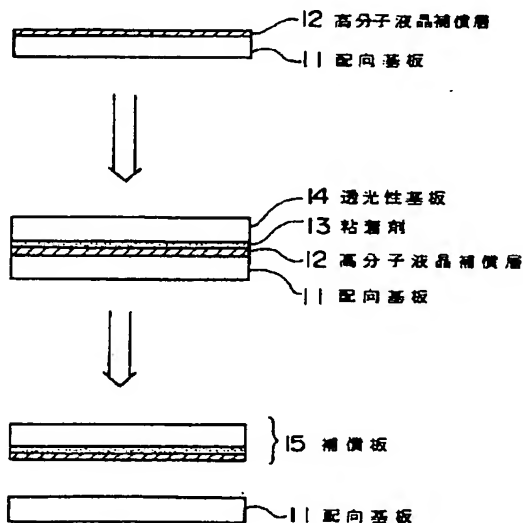
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用補償板の製造法

(57)【要約】

【目的】 配向基板上に形成せしめた高分子液晶層を、透光性基板上に転写することにより成る液晶表示素子用補償板の製造法において、高度の膜厚均一性を達成する方法を提供する。

【構成】 液晶性高分子と共に界面活性剤を含む溶液を配向膜上に塗布した後、液晶性高分子を配向せしめ、次に配向基板上的液晶性高分子層を透光性基板に転写する。



[Patent number] 2952449  
[Date of registration] 16.07.1999  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶性高分子を含む溶液を配向膜上に塗布した後、液晶性高分子を配向せしめ、次に配向基板上の液晶性高分子層を透光性基板上に転写することからなり、かつ該液晶性高分子を含む溶液が、液晶性高分子に対して、0.01～10wt%の界面活性剤を添加されていることを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項2】 界面活性剤がフッ素含有界面活性剤であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

【請求項3】 液晶性高分子が液晶状態ではねじれネマチック配向し、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子であることを特徴とする請求項第1項記載の液晶表示素子用補償板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶表示素子用補償板の製造法に関し、特に液晶ディスプレイの着色の解消、視野角特性の拡大などの表示品位を向上させるための液晶表示素子用補償板の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイは低電圧駆動、軽量、低コストなどの特徴の故に、ディスプレイ分野において大きな地位を占めている。たとえば単純マトリクス駆動方式のスーパーツイステッドネマチック（以下STNと略す）液晶ディスプレイはマルチプレックス駆動ドットマトリクス方式で大画面表示が可能で、従来のツイステッドネマチック（TN）型液晶ディスプレイに比べてコントラストが高くまた視野角が広いなどの特徴があるため、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、各種データターミナルなど大画面表示を必要とする液晶ディスプレイの分野で広く用いられている。しかしながらSTN方式は、複屈折効果により表示を行うため、黄色や青の着色が避けられなかった。この着色モードによる表示は使用する側から好まれないばかりでなく、カラー化に対応できないという重大な欠点を有する。

【0003】 またアクティブマトリクス駆動方式の代表例である薄膜トランジスタ（以下TFTと略す）使用液晶ディスプレイにおいてもその製造の困難さ以外に、応答速度の向上、視角特性の向上などを目的としてセルギャップを薄くしようとすると、同じく着色が生じるという重大な欠点が発生する。またこれらの単純マトリクスタイプおよびフクティブマトリクスタイプのいずれも、液晶ディスプレイ特有の良好に画像を視認できる視野角範囲が限定されると言う欠点を有する。

【0004】 本発明者らはこれらの液晶ディスプレイの欠点を解消する光学素子として、ねじれネマチック構造を固定化した高分子液晶フィルムより成る液晶表示素子用補償板を先に提案した（特開平3-87720）。さ

らにこの液晶表示素子用補償板のより簡便で量産性の高い製造法として、配向基板上に形成せしめた高分子液晶層を、透光性基板上に転写することより成る製造法を提案した（特開平4-57017）。

【0005】 これら光学素子には補償板面内の膜厚の高度の均一性、言い替えば面内に膜厚むらの少ないことが要求される。本発明者らが提案した前記製造法においても、高度な均一性の達成が、工業的に実施する際の大きな課題として残されていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、配向基板上に形成せしめた高分子液晶層を透光性基板上に転写することにより成る液晶表示素子用補償板の製造法において、高度の膜厚均一性を達成する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、液晶性高分子を含む溶液を配向膜上に塗布した後、液晶性高分子を配向せしめ、次に配向基板上の液晶性高分子層を透光性基板上に転写することからなり、かつ該液晶性高分子を含む溶液が、液晶性高分子に対して、0.01～10wt%の界面活性剤を添加されていることを特徴とする液晶表示素子用補償板の製造方法に関する。本発明の方法を用いることにより膜厚の均一性を±1%以内に抑えることが可能となる。以下本発明について詳しく説明する。

【0008】 まず本発明の製造法を図1を例にとり説明する。本発明においてはまず高分子液晶を配向させる能力を有する配向基板（11）上に界面活性剤を含む高分子液晶溶液を塗布する。溶媒除去後所定の温度で熱処理を行い高分子液晶を配向させた後冷却して配向構造を固定化して補償層（12）を形成させる。次にこの補償層の上に接着剤または粘着剤（13）を介して透光性基板（14）を貼り付ける。次に補償層を配向基板と補償層との界面で剥離して、補償層を透光性基板側に転写することにより本発明の液晶表示素子用補償板（15）を製造することができる。

【0009】 本発明で用いられる配向性基板としては液晶性高分子を配向させる能力、所定の耐熱性、耐溶剤性を有し、かつ補償層を剥離できる剥離性を持つものであればすべて使用できる。配向能、要求される耐熱性、耐溶剤性あるいは剥離性は、用いる液晶性高分子の種類と性質によって異なるため一概には言えないが、用いられる配向基板の代表例としては、まずアルミ、鉄、銅などの金属板、陶磁器製の板、ほうろう板、ガラスなどのシート状あるいは板状の基板の上に、公知のラビングしたポリイミド膜、ラビングしたポリビニルアルコール膜あるいは酸化珪素の斜め蒸着膜などの配向膜を有するものが挙げられる。また他の例としてはポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケト

ンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルムまたはシート表面を直接ラビング処理した基板、あるいはこれらのフィルムまたはシート上にラビングしたポリイミド膜、ラビングしたポリビニルアルコール膜などの配向膜を有する基板などを挙げることができる。またこれらのプラスチックフィルムまたはシートの内結晶性の高いものについては1軸延伸するだけで液晶性高分子の配向能を持つものもあり、それらについては直接ラビング処理またはラビングポリイミド配向膜を付けることをせずともそのまま配向基板として用いることができる。例としてはポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

【0010】これらの中でもガラスあるいは金属板上にラビングポリイミド層またはラビングポリビニルアルコール層を有する配向基板、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール等のフィルムあるいはシートを直接ラビングした配向基板等が特に好ましい。

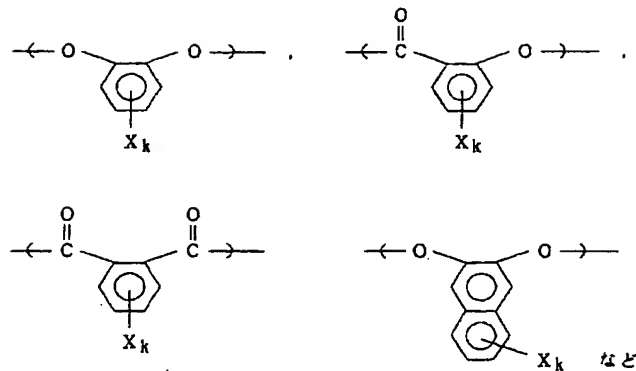
【0011】これらの配向基板上に界面活性剤を含む液晶性高分子の溶液を塗布、乾燥、熱処理等を行い、均一でモノドメインなねじれネマチック構造を形成させたのち冷却して、液晶状態における配向を損なうことなく固定化することによりまず補償層を配向基板上に形成する。本発明で好ましく用いられる液晶性高分子は、均一でモノドメインなネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子に所定量の光学活性化化合物を加えた組成物、または均一でモノドメインなねじれネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる液晶性高分子である。

【0012】まず前者のネマチック液晶性高分子と光学

活性化化合物よりなる組成物について説明すると、ベースとなる均一でモノドメインなネマチック配向性を示しかつその配向状態を容易に固定化できる高分子液晶は、以下のような性質を有することが必須である。ネマチック配向の安定した固定化を行うためには、液晶の相系列でみた場合、ネマチック相より低温部に結晶相を持たないことが重要である。これらの相が存在する場合固定化のために冷却するとき必然的にこれらの相を通過することになり、結果的に一度得られたネマチック配向が破壊されてしまい、透明性、補償効果共に不満足なものになってしまう。したがって本発明の補償板を作製するためには、ネマチック相より低温部にガラス相を有する高分子液晶を用いることが必須である。これらのポリマーに光学活性化化合物を加えることにより、液晶状態ではねじれネマチック配向をし、液晶転移点以下ではガラス相をとるために、ねじれネマチック構造を容易に固定化できる。用いられるポリマーの種類としては、液晶状態でネマチック配向し、液晶転移点以下ではガラス状態となるものはすべて使用でき、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、透明性、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを構成成分として含むポリマーもまた使用することができる。本発明で言うオルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位およびこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどをあげることができる。

【0013】

【化1】

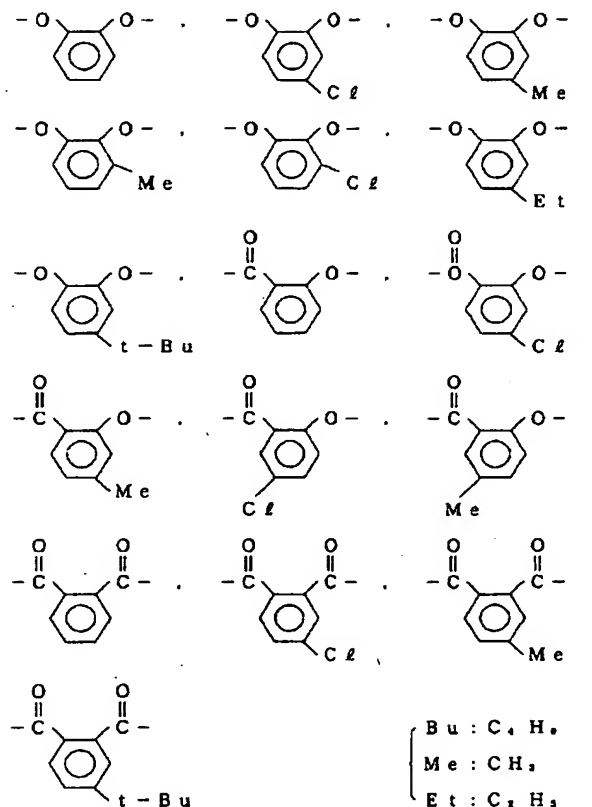


【0014】(Xは水素、Cl、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示す。またkは0~2である。)これらのなかでも特に好ましい例として次のようなものを例示\*

\*することができる。

【0015】

【化2】



【0016】本発明で好ましく用いられるポリエステルとしては、(a) ジオール類より誘導される構造単位(以下、ジオール成分という)およびジカルボン酸類より誘導される構造単位(以下、ジカルボン酸成分という)および/または (b) 一つの単位中にカルボン酸と

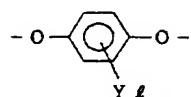
水酸基を同時に含むオキシカルボン酸類より誘導される構造単位(以下、オキシカルボン酸成分という)を構成成分として含み、好ましくは、前記オルソ置換芳香族単位を含むポリマーが例示できる。これらのうち、ジオール成分としては次のような芳香族および脂肪族のジオー

7

ルを挙げることができる。

【0017】

【化3】



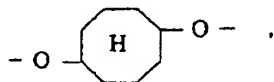
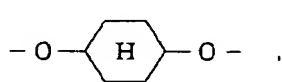
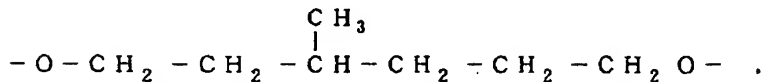
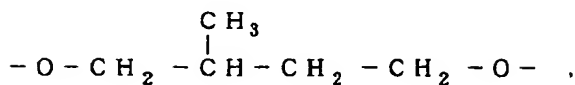
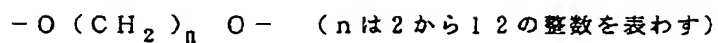
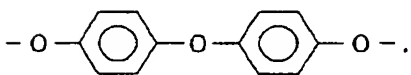
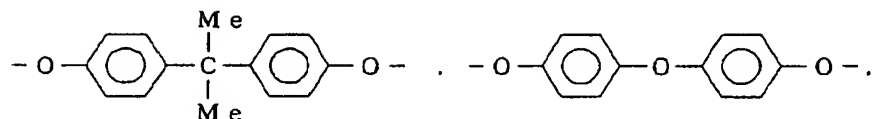
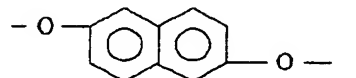
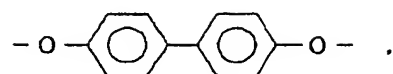
\*

8

\*【0018】(Yは水素、Cl、Br等のハロゲン炭素数1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。1は0~2である。)

【0019】

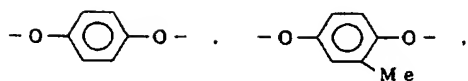
【化4】



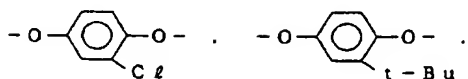
【0020】

【化5】

なかでも



40

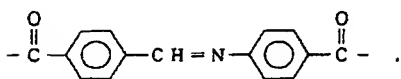
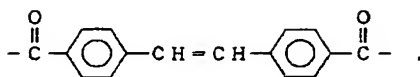
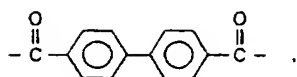


【0021】

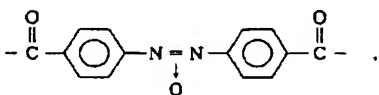
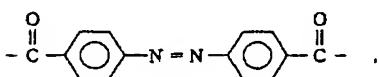
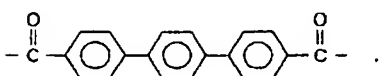
【化6】



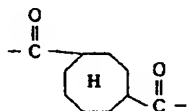
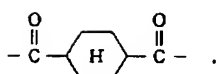
\*【0022】  
【化7】



10

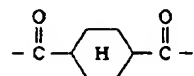
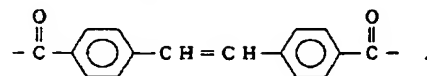
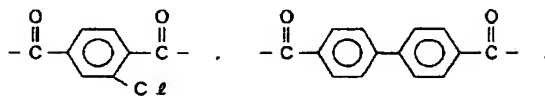
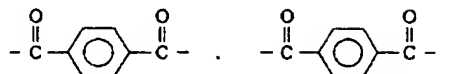


20



なかでも、

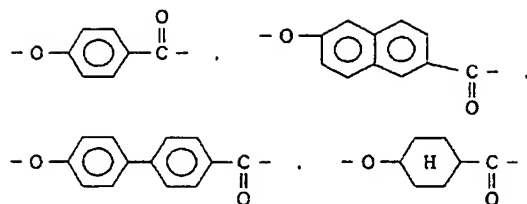
\*



などが好ましい。

【0023】オキシカルボン酸成分としては、具体的には次のような単位を例示することができる。

【0024】  
【化8】

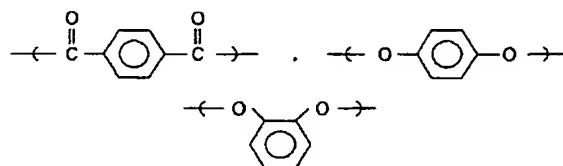


【0025】ジカルボン酸とジオールのモル比は、一般のポリエステルと同様、大略1：1である（オキシカルボン酸を用いている場合は、カルボン酸基と水酸基の割合）、またポリエステル中に占めるオルソ置換芳香族単位の割合は5モル%から40モル%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10モル%から35モル%の範囲である。5モル%より少ない場合は、ネマチック相の下に結\*

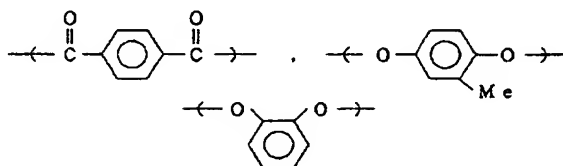
\* 晶相が現れる傾向があり好ましくない。また40モル%より多い場合は、ポリマーが液晶性を示さなくなる傾向があり好ましくない。代表的なポリエステルとしては次のようなポリマーを例示することができる。

【0026】

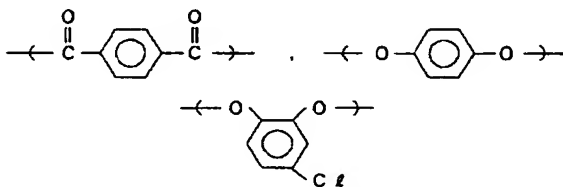
【化9】



の構造単位から構成されるポリマー、



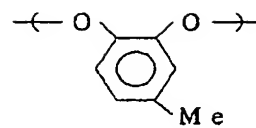
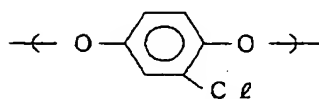
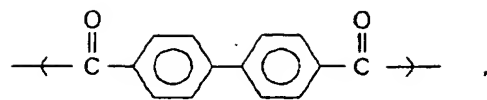
の構造単位から構成されるポリマー、



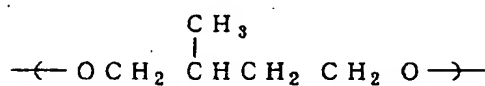
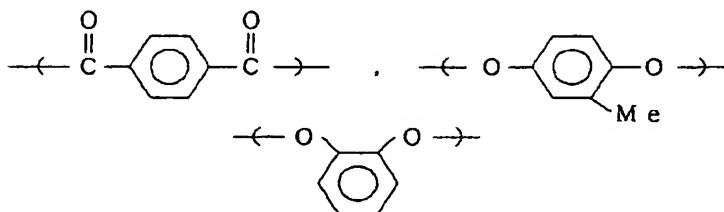
の構造単位から構成されるポリマー、

【0027】

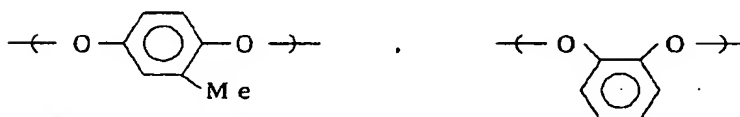
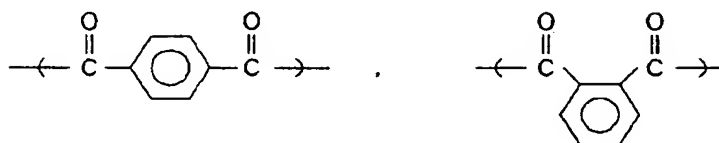
40 【化10】



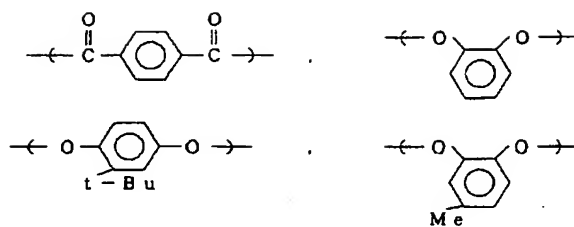
の構造単位から構成されるポリマー、



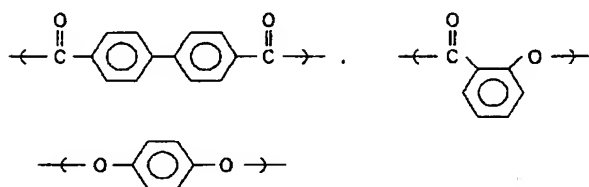
の構造単位から構成されるポリマー、



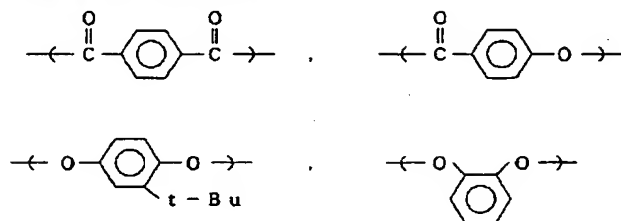
の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー。

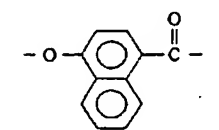
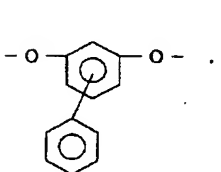
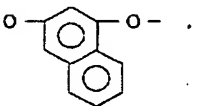
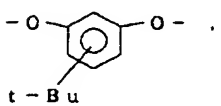
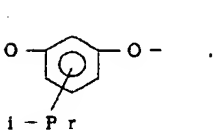
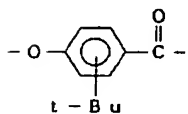
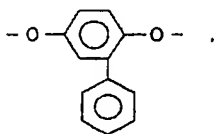
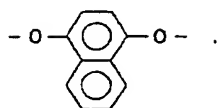
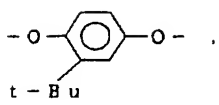
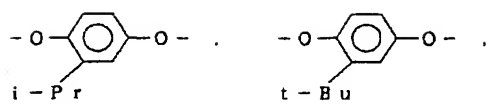
【0029】オルソ置換芳香族単位に変えて次に示すようなかさ高い置換基を含む芳香族単位、あるいはフッ素 または含フッ素置換基を含む芳香族単位を構成成分とするポリマーもまた好ましく用いられる。

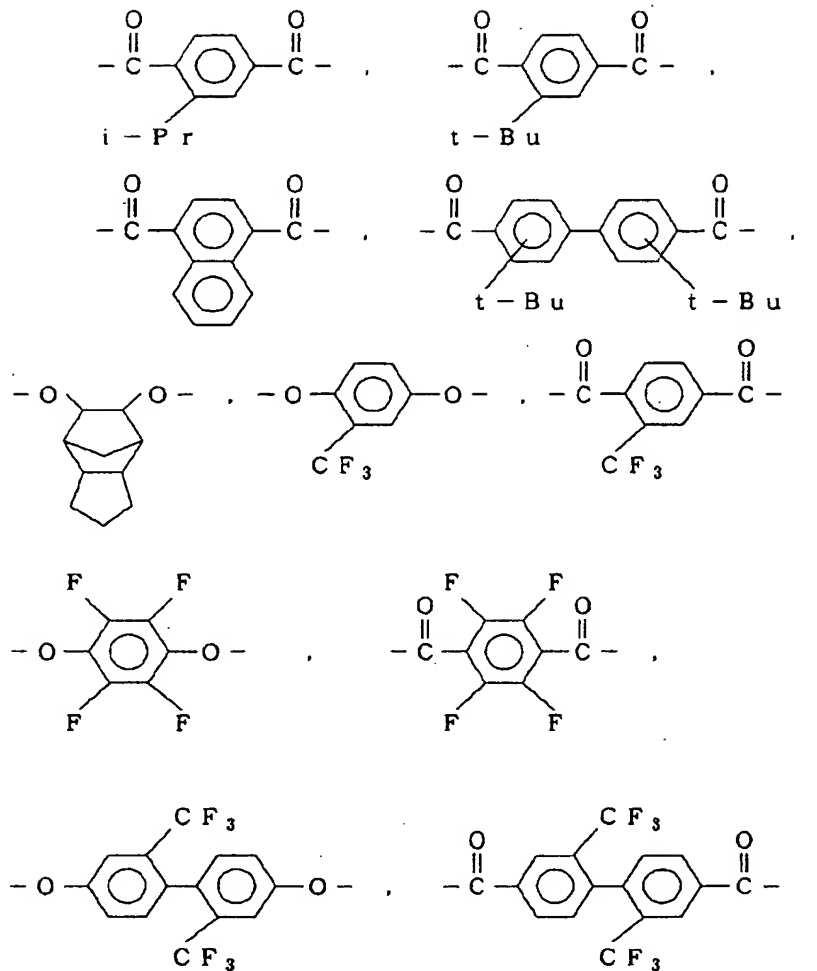
【0030】

【化12】

[0031]

[化13]





【0032】これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール／テトラクロロエタン（60／40重量比）混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。またこれらポリエステルガラス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用すると考えれば、ガラス転移点が通常0℃以上であることが望ましく、特に20℃以上であることが望ましい。

【0033】これらポリマーの合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重

合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。溶融重合法で合成する場合、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空下で重合させることによって製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロールによって容易に行える。重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ピリジンなどの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

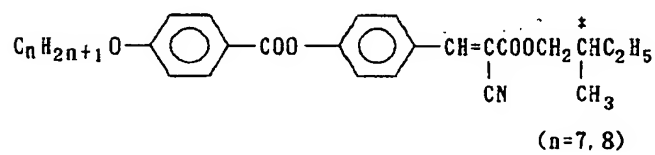
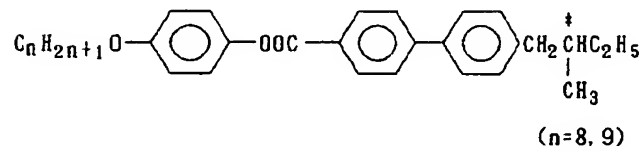
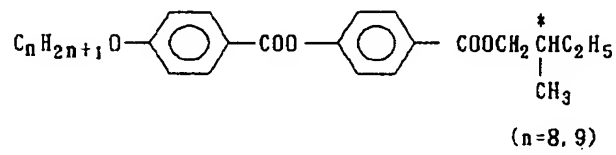
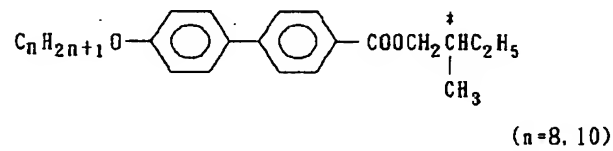
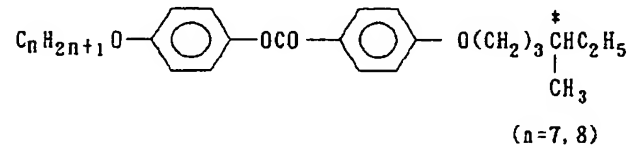
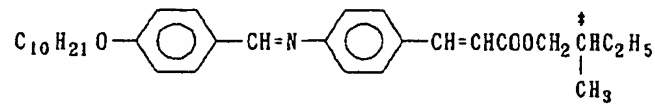
【0034】これらネマチック液晶性ポリマーにねじれを与えるために混合される光学活性化合物について説明すると、代表的な例としてまず光学活性な低分子化合物をあげることができる。光学活性を有する化合物であれ

ばいずれも本発明に使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から光学活性な液晶性化合物であることが望ましい。具体的には次のような化合物を例\*

\*示することができる。

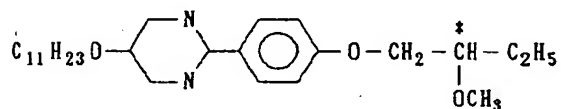
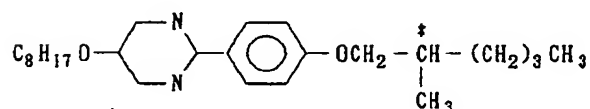
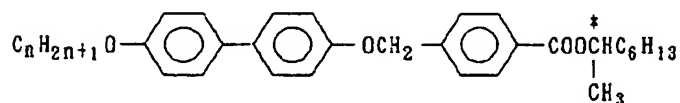
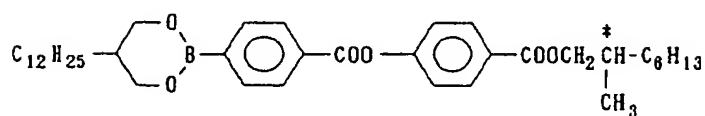
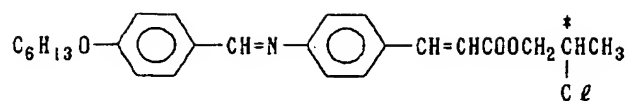
【0035】

【化14】



【0036】

【化15】



コレステロール誘導体、など。

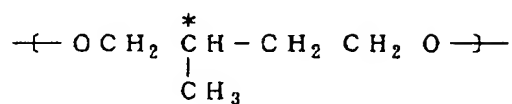
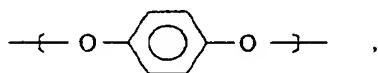
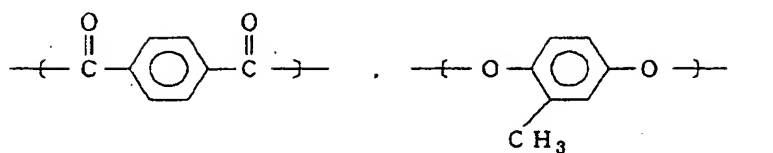
【0037】本発明で用いられる光学活性化合物として、次に光学活性な高分子化合物をあげることができる。分子内に光学活性な基を有する高分子であればいずれも使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から液晶性を示す高分子であることが望ましい。例として光学活性な基を有する液晶性のポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルア

ミド、ポリカーボネート、あるいはポリペプチド、セルロースなどをあげることができる。なかでもベースとなるネマチック液晶性ポリマーとの相溶性から、芳香族主体の光学活性なポリエステルが最も好ましい。具体的には次のようなポリマーを例示することができる。

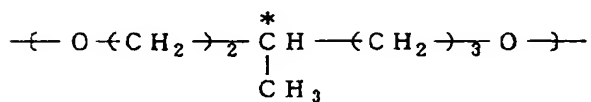
【0038】

【16】

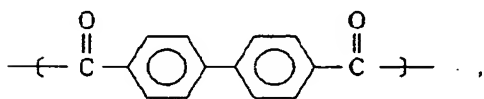


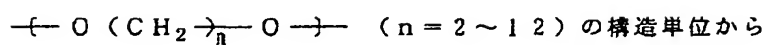
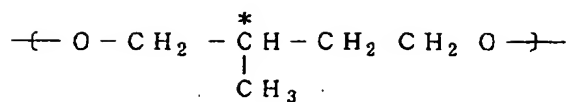


の構造体から構成されるポリマー、

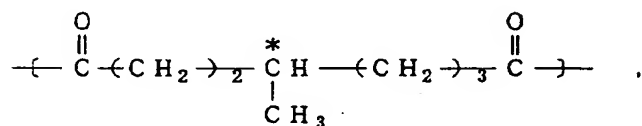
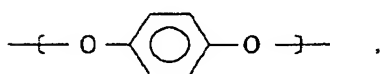
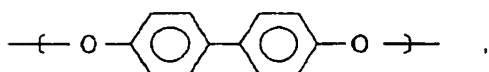


の構造単位から構成されるポリマー、

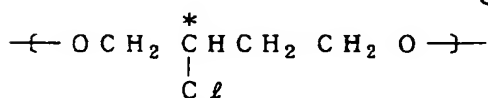
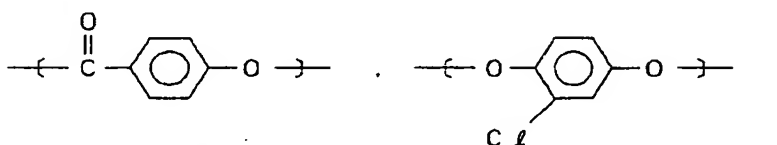




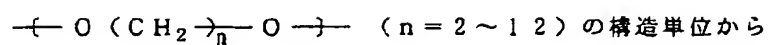
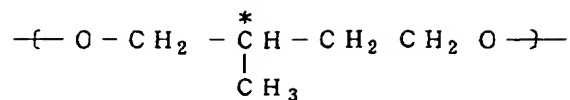
構成されるポリマー、



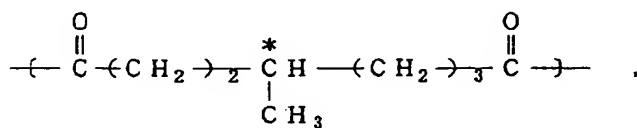
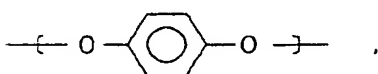
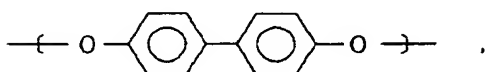
の構造単位から構成されるポリマー、



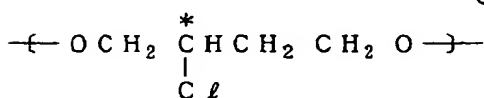
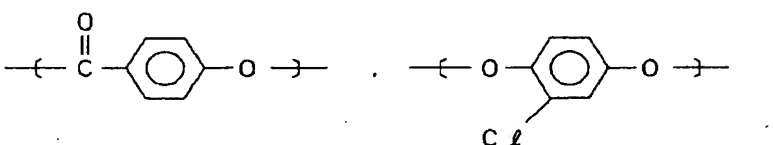
の構造単位から構成されるポリマー、



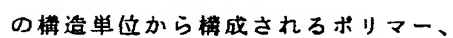
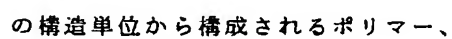
構成されるポリマー、

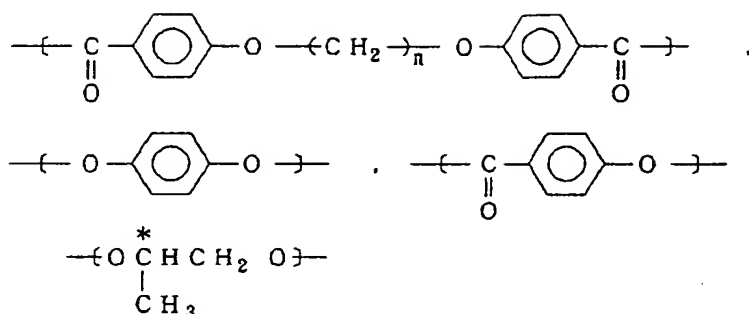


の構造単位から構成されるポリマー、

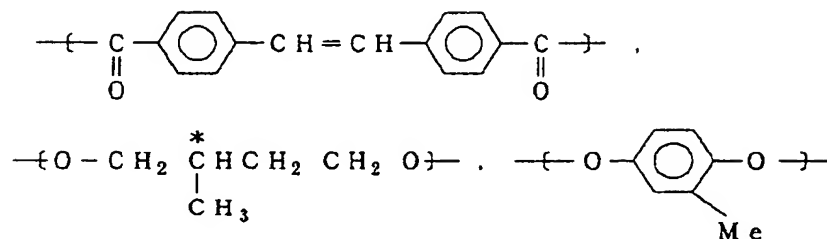


の構造単位から構成されるポリマー、





の構造単位から構成されるポリマー、



の構造単位から構成されるポリマー。

【0043】これらのポリマー中に占める光学活性な基の割合は通常0.5モル%～80モル%であり、好ましくは5モル%～60モル%が望ましい。また、これらのポリマーの分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中、30℃で測定した対数粘度が0.05から5.0の範囲が好ましい。対数粘度が5.0より大きい場合は粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招くので好ましくなく、また0.05より小さい場合は組成のコントロールが難しくなり好ましくない。

【0044】これらの組成物の調製は、ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性化合物を所定の割合で、固体混合、溶液混合あるいはメルト混合などの方法によって行える。組成物中に占める光学活性化合物の割合は、光学活性化合物中の光学活性な基の比率、あるいはその光学活性化合物のネマチック液晶にねじれを与えるときのねじれ力によって異なるが、一般的には0.1から60wt%の範囲が好ましく、特に0.5から40wt%の範囲が好ましい。0.1wt%より少ない場合はネマチック液晶に十分なねじれを与えることができず、また60wt%より多い場合は配向性に悪影響をおよぼす。

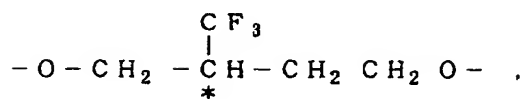
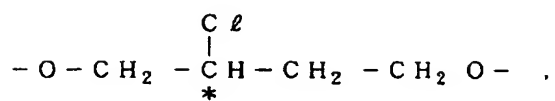
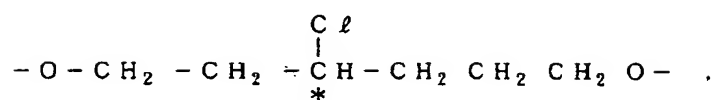
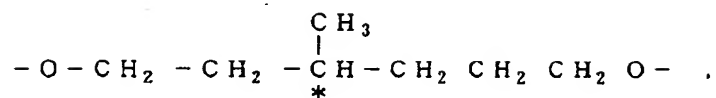
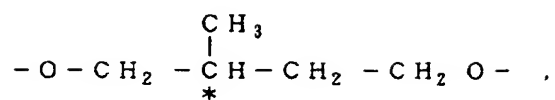
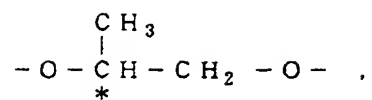
【0045】本発明の補償板はまた、他の光学活性化合物を用いることなく自身で均一でモノドメインなねじれ

ネマチック配向をし、かつその配向状態を容易に固定化できる高分子液晶を用いることによっても製造できる。

30 これらのポリマーは主鎖中に光学活性基を有し自身が光学活性であることが必須であり、具体的には光学活性なポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などからポリエステルが好ましい。用いられるポリエステルとしてはオルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位の代わりにかさ高い置換基を有する芳香族、あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族などを構成成分として含むポリマーもまた使用することができる。これらの光学活性なポリエステルは、今まで説明してきたネマチック液晶性ポリエステルに、さらに光学活性なジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸を用いて次に示すような光学活性基を導入することにより得られる。(式中、\*印は光学活性炭素を示す)

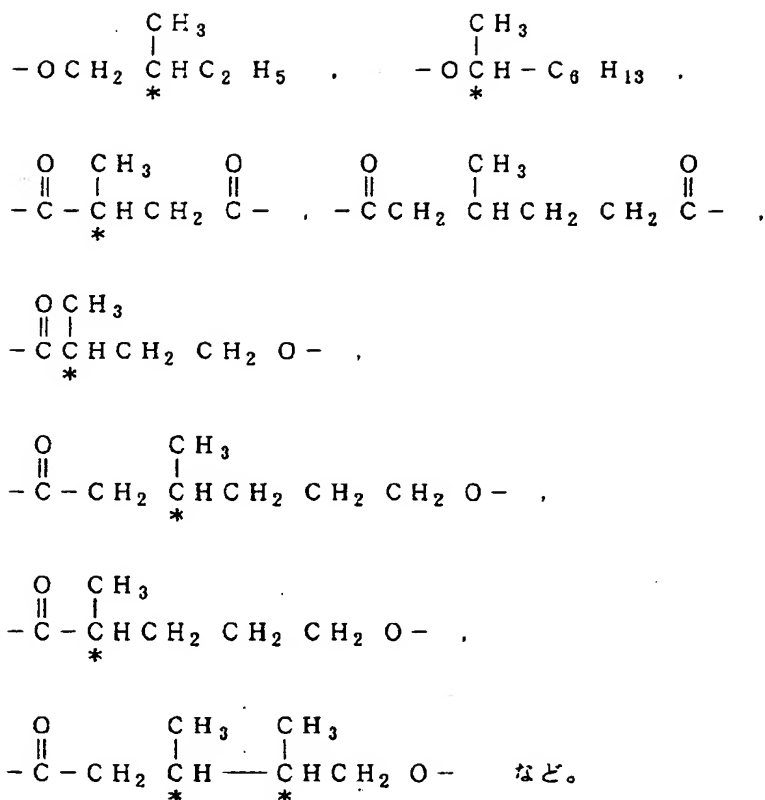
【0046】

【化21】



[0047]

[化22]



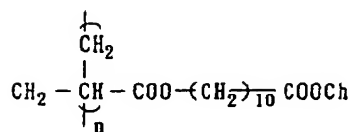
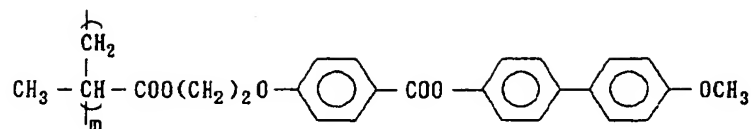
【0048】これら光学活性な基のポリマー中に占める割合は、0.1から50モル%の範囲が好ましく、特に0.5から30モル%の範囲が好ましい。光学活性な基の割合が0.1%より少ない場合は補償板に必要なねじれ構造が得られず、また50モル%より多い場合は配向性の悪化をまねく場合があり好ましくない。これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40)混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が0.05から3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向

に要する時間の増加など問題が生じる。またこれらポリエステルガラス転移点も重要であり、配向固定化した後の配向の安定性に影響を及ぼす。用途にもよるが、一般的には室温付近で使用するを考えれば、ガラス転位点通常0℃以上であることが望ましく、特に20℃以上であることが望ましい。

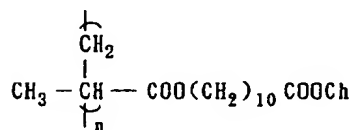
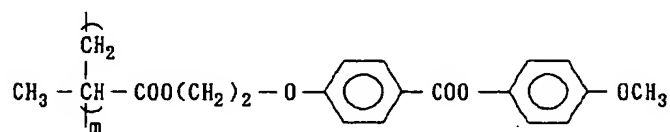
【0049】これらのポリマーの重合は前述した熔融重縮合法、あるいは酸クロイド法を用いることによって行うことができる。以上述べてきた本発明の液晶性高分子の代表的な例としては、具体的には、

【0050】

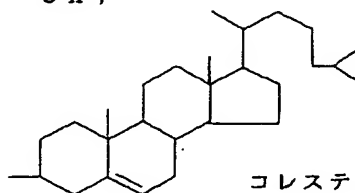
【化2-3】



【0051】Ch; コレステリル基、で示されるポリマ \*は99/1~90/10)  
 - (m/n=通常99.9/0.1~70/30、好ま 【0052】  
 しくは99.5/0.5~80/20、さらに好ましく\* 【化24】

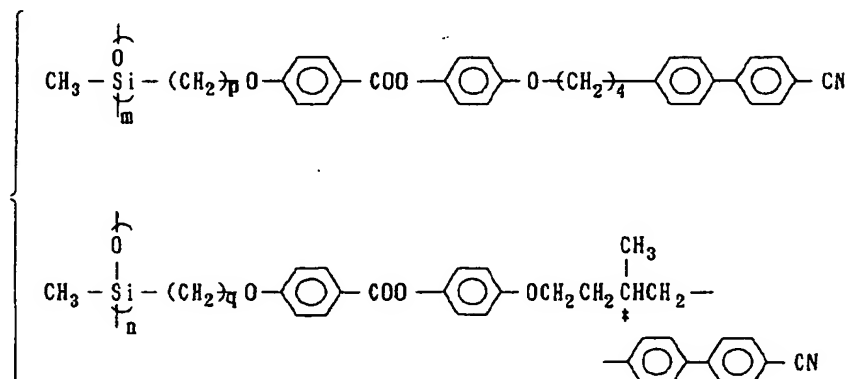


Ch ;



コレステリル基

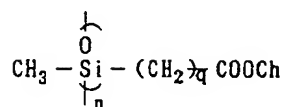
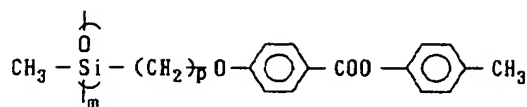
【0053】で示されるポリマー (m/n=通常99. ※0)  
 9/0.1~70/30、好ましくは99.5/0.5 【0054】  
 ~80/20、さらに好ましくは99/1~90/1 ※ 【化25】



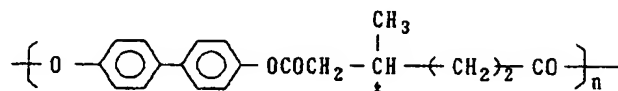
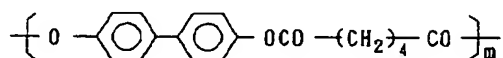
【0055】で示されるポリマー (m/n=通常99. 50 9/0.1~70/30、好ましくは99.5/0.5



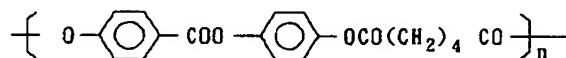
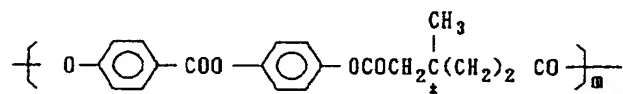
~90/10、さらに好ましくは99/1~95/5、 \* 【0056】  
p, q; 2~20の整数) \* 【化26】



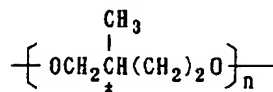
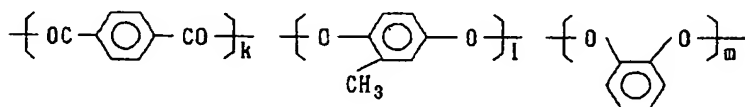
【0057】で示されるポリマー (m/n=通常99. ※p, q; 2~20の整数)  
9/0. 1~70/30、好ましくは99. 5/0. 5 【0058】  
~90/10、さらに好ましくは99/1~95/5、※ 【化27】



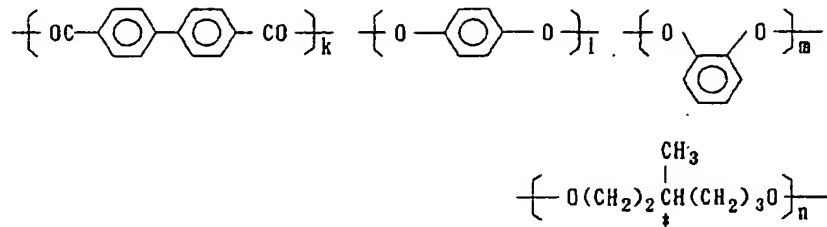
【0059】で示されるポリマー (m/n=通常99. ★0)  
9/0. 1~60/40、好ましくは99. 5/0. 5 【0060】  
~80/20、さらに好ましくは99/1~90/1 ★ 【化28】



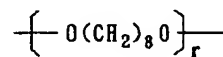
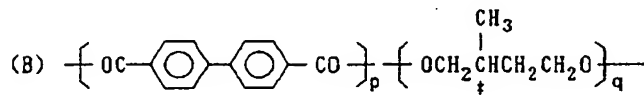
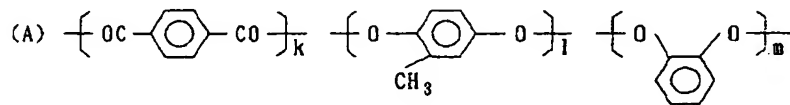
【0061】で示されるポリマー (m/n=0. 5/9 ☆【0062】  
9. 5~30/70、好ましくは1/99~10/9 【化29】  
0) ☆



【0063】で示されるポリマー (k=1+m+n, k  
/n=99. 5/0. 5~60/40、好ましくは、9 【0064】  
9/1~70/30、1/m=5/95~80/20) 【化30】

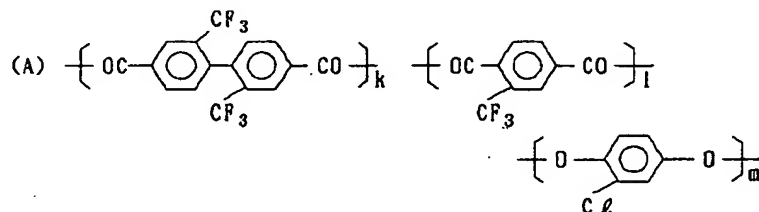


【0065】で示されるポリマー ( $k=1+m+n$ ,  $k$  \* 【0066】  
 $/n=99.5/0.5 \sim 60/40$ 、好ましくは、9 10 【化31】  
 $9/1 \sim 70/30$ 、 $1/m=5/95 \sim 80/20$ ) \*



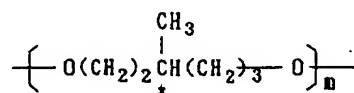
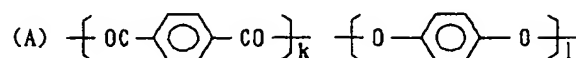
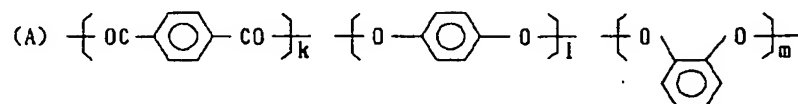
【0067】で示されるポリマー混合物 (A) /  
 (B) = 通常 99.9/0.1 ~ 50/50 (重量  
 比)、好ましくは 99.5/0.5 ~ 70/30、さら  
 に好ましくは 99/1 ~ 80/20、 $k=1+m$ ,  $1/\star$

※  $m=75/25 \sim 25/75$ ,  $p=q+r$ ,  $p/q=8$   
 0/20 ~ 20/80)  
 【0068】  
 【化32】



【0069】(B) コレステリルベンゾエートで示され  
 るポリマー混合物 (A) / (B) = 通常 99.9/  
 0.1 ~ 50/50 重量比、好ましくは 99.5/0.5  
 5 ~ 70/30、好ましくは 99/1 ~ 80/20、 $m\star$

★ =  $k+1$ ,  $k/1=80/20 \sim 20/80$ )  
 【0070】  
 【化33】



【0071】で示されるポリマー混合物（(A) / (B) = 通常 99.9 / 0.1 ~ 60 / 40（重量比）好ましくは 99.5 / 0.5 ~ 70 / 30、好ましくは 99 / 1 ~ 80 / 20、 $k = 1 + m$ ,  $1 / m = 25 / 75 \sim 75 / 25$ 、 $p = q + r$ ,  $q / r = 20 / 80 \sim 80 / 20$ ）

【0072】次に本発明で用いる界面活性剤について説明する。界面活性剤は本発明の液晶表示素子用補償板の製造法において、膜厚精度が高度に均一に保たれた補償層を形成するに当たって極めて重要な役割を果たす。本発明の製造法においては液晶性高分子の溶液を、各種塗布方法で配向基板上にまず塗布し、次に溶媒を除去するために乾燥する。この工程が膜厚精度に最も大きく影響する。塗布・乾燥は産業の様々な分野で用いられている一般的なプロセスであり、特に磁気テープあるいは写真フィルムなどの分野では、非常に発達した技術による精度の高い塗布が行われている。しかしながらこれらの技術といえども膜厚の均一性を、総膜厚に対して常に安定して  $\pm 1\%$  以内におさめるのは極めて困難である。本発明者らはこの困難を克服するための方法について検討を重ねた結果、高分子液晶溶液に界面活性剤を添加する方法により、塗布時および乾燥時に効果的なレベリング効果を生じせしめ、膜厚の均一性の高い塗膜が得られることを見いだした。

【0073】本発明で用いられる界面活性剤は、液晶性高分子を溶解するための溶媒および液晶性高分子自身に対する相溶性が高いことが必須であり、また所定量の添加で自在に溶液の表面張力を制御できることが好ましい。好ましい界面活性剤の種類としては、アルキルカルボン酸金属塩、アルキルリン酸カリウム、カルボン酸型高分子界面活性剤などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコキシレート、アルキル基含有（メタ）アクリレートオリゴマーなどのノニオン界面活性剤、およびアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤などを例示できる。またこれらの中でもフッ素含有界面活性剤特に界面活性剤のオキシエチレン基、オキシプロピレン基あるいはアルキル基中の水素原子の一部または全部をフッ素原子で置換したタイプのフッ素含有界面活性剤、例えばパーフルオロアルキルカルボン酸金属塩（カリウム塩等）、パーフルオロアルキルリン酸カリウム、ポリエチレングリコールパーフルオロアルキル脂肪酸エステル、パーフルオロアルキルアルコキシレート、パーフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートオリゴマーなどが、相溶性、安定性、表面張力低下能などの

観点から好ましく用いられる。

【0074】用いる界面活性剤の量は、液晶性高分子の種類、溶媒の種類などによって異なってくるが、一般的には液晶性高分子に対して重量で 0.01% から 10% の範囲が好ましく、特に 0.05% から 5% の範囲が好ましい。0.01% より少ない量の時は目的とする塗膜の均一性向上効果が得られず、また 10% より多いときは液晶性高分子と相分離を起こし易くなり好ましくない。

10 【0075】上記した液晶性高分子および界面活性剤を溶解し塗布用溶液を調製するための溶媒としては、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、これらとフェノール類との混合溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、スルホラン、シクロヘキサンなどの極性溶媒を用いることができる。溶液の濃度は液晶性高分子および界面活性剤を含めた固形分濃度として、通常は重量で 5 から 50% の範囲で使用され、好ましくは 10 から 30% の範囲である。

20 【0076】この溶液を用いて配向基板上に補償層を形成する方法について次に詳しく説明する。まず用いる液晶性高分子の種類に応じて配向基板を選ばねばならない。すなわち液晶性高分子溶液を調整するために用いる溶媒に侵されず、熱処理するときの温度に耐えられる配向基板を選ぶ必要がある。また後の転写工程においては補償層をこの配向基板から剥離するため適度な剥離性を有することが望ましい。先に例示した中でも特にラビングしたポリイミド層を有するガラス基板、直接ラビングしたポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレーートのフィルムまたはシートなどがこれらの性質を満足させ好ましい。

30 【0077】塗布溶液をこれら配向基板上に塗布する。塗布法としては、スピンコート法、ロールコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、スロットコート法、浸漬引き上げ法などを採用できる。塗布後溶媒を乾燥により除去し、所定温度で所定時間熱処理してモノドメインなねじれネマチック配向を完成させる。界面効果による配向を助ける意味でポリマーの粘性は低いほうが良く、したがって温度は高いほうが好ましいが、あまり温度が高いとコストの増大と作業性の悪化を招き好ましくない。またポリマーの種類によっては、ネマチック相より高温部に等方相を有するので、この温度域で熱処理しても配向は得られない。以上のようにそのポリマーの特性にしたがい、ガラス転移点以上で等方相への転移点以下の温度で熱処理することが好ましく、一般的には 50℃ から 300℃ の範囲が好適で、特に 100℃ から 250℃ の範囲が好適である。配向膜上で液晶状態におい

て十分な配向を得るために必要な時間は、ポリマーの組成、分子量によって異なり一概にはいえないが、10秒から100分の範囲が好ましく、特に30秒から60分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となり、また100分より長い場合は得られる補償板の透明性が低下することがある。またポリマーを熔融状態で、配向基板上に塗布したのち熱処理をすることによっても、同様の配向状態を得ることができる。本発明の高分子液晶を用いてこれらの処理を行うことによって、まず液晶状態で配向基板上全面にわたって均一なねじれネマチック配向を得ることができる。この均一性の精度を高める上で界面活性剤が大きな役割を果たす。

【0078】こうして得られた配向状態を、次に該液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することによって、配向を全く損なわずに固定化できる。一般的に液晶相より低温部に結晶相を持っているポリマーを用いた場合、液晶状態における配向は冷却することによって壊れてしまう。本発明の方法によれば、液晶相の下にガラス相を有するポリマー系を使用するためにそのような現象が生ずることなく、完全にねじれネマチック配向を固定化することができる。

【0079】冷却速度は特に制限はなく、加熱雰囲気中からガラス転移点以下の雰囲気中に出すだけで固定化される。また生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却を行っても良い。固定化後の補償層の膜厚は0.1 $\mu$ mから100 $\mu$ mまでの範囲が好ましく、特に0.5 $\mu$ mから50 $\mu$ mまでの範囲が好ましい。膜厚が0.1 $\mu$ mより小さいと、所望の補償効果が得られず、100 $\mu$ mを超えると配向膜の効果も弱くなり、均一な配向が得られにくくなる。こうして得られた配向基板上の補償層と他の透光性基板とを、接着剤または粘着剤を用いて貼り付ける。次に配向基板と補償層の界面で補償層を剥離し、補償層を透光性基板側に転写して本発明の液晶表示素子用補償板が製造される。

【0080】用いられる透光性基板の例としては、ガラスあるいは透明性、光学的等方性を有するプラスチックフィルムが挙げられる。例えばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースあるいはエポキシ樹脂などを用いることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、アモルファスポリオレフィンなどが好ましく用いられる。また用いられる透光性基板の別な種類として偏光フィルムを例示することができる。偏光フィルムは液晶ディスプレイに必須な光学素子であり、透光性基板として偏光フィルムを用いれば補償層と偏光フィルムが一体化された光学素子とすることができきわめて好都合である。また本発明で用いられる透光性基板の

例として液晶表示セルそのものを挙げることができる。液晶セルは上下2枚の電極付きガラス基板を用いており、この上下いずれかあるいは両面のガラス上に補償層を転写すれば、表示セルの基板ガラスそのものが補償板となる。

【0081】透光性基板と補償層を貼りつける接着剤または粘着剤は光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢ビ共重合体系、ゴム系などを用いることができる。

10 【0082】補償層の透光性基板への転写は接着後配向基板を補償層との界面で剥離することにより行える。剥離の方法はロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構成材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波を当てて剥離する方法、配向基板と補償層との熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのものまたは配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は用いる液晶性高分子と配向基板との密着性によって異なるため、その系に最も適した方法

20 【0083】この様にして補償層、粘着剤（接着剤）層および透光性基板の3層構造より成る本発明の液晶表示素子用補償板が製造される。この補償板は、そのまま使用しても良いし、表面保護のために透明プラスチックの保護層を設けてもよい。また偏光フィルムなどの他の光学素子と組み合わせた形で使用してもよい。

【0084】以上のように本発明の製造方法によって製造された液晶表示素子用補償板は極めて膜厚の均一性が高くしたがって補償性能が極めて均一である。さらに製造コストが安く薄くて軽い。さらに透光性基板の選択の幅がきわめて広く様々な性能および形態の補償板とすることができ、STN液晶ディスプレイ、TFT液晶ディスプレイなどの色補償および視野角補償に応用できる極めて工業的な価値の大きなものである。

【0085】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(1) ポリマーの組成の決定

40 ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの $^1\text{H}$ -NMR（日本電子製JNM-GX400）で測定し決定した。

(2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロロエタン（60/40重量比）混合溶媒中、30℃で測定した。

(3) 液晶相系列の決定

DSC（DuPont 990 Thermal Analyzer）測定および光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製BH2偏光顕微鏡）観察により決定した。

## (4) 膜厚の均一性の決定

自動ステージ付きエリプソメーターを用いて偏光解析法により、サンプルの光学パラメーター（複屈折と膜厚の積である $\Delta n \cdot d$ およびねじれ角）の面内分布を、5 mm 間隔で測定することにより膜厚の均一性を評価した。

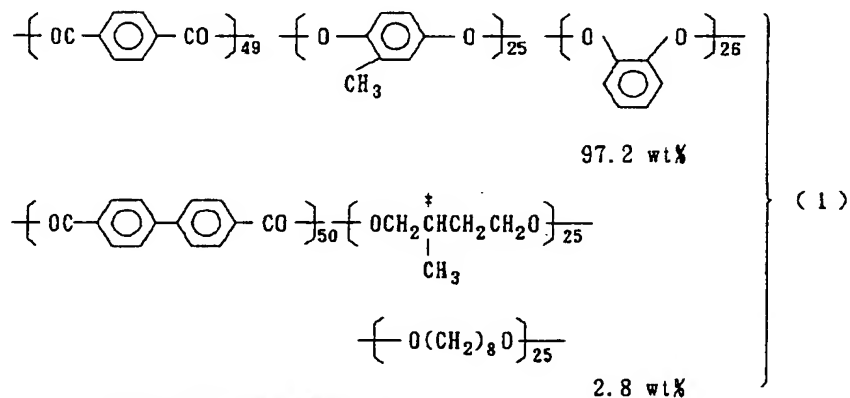
## 【0086】実施例1

(1) 式で示した混合ポリマー（ベースポリマーの対数粘度0.20、光学活性ポリマーの対数粘度0.14）およびポリマーに対して0.5 wt %のパーフルオロアルキルカルボン酸カリウム型界面活性剤を含む固形分濃度15 wt %のフェノール/テトラクロロエタン（60/40重量比）溶液を調製した。この溶液を用いて、21 cm×29 cmの大きさで厚さが125  $\mu$ mのラビング処理したポリイミドフィルム上に、スピンコーターを用いて塗布したのち乾燥し、200℃×40分熱処理を行い、次に冷却して固定化した。この補償層のねじれ角は-230°、 $\Delta n \cdot d$ は840 nmであった。この補償層の上にアクリル系接着剤を用いて21 cm×29 cmの大きさで厚さが100  $\mu$ mのポリエーテルスルホンフィルムを貼り付けた。次にポリイミドフィルムと補\*20

\* 微層の界面をロールを用いて静かに引き剥がした。こうして作製した補償板の補償層（高分子液晶層）の面内の光学パラメータ分布を測定した結果、面内の $\Delta n \cdot d$ のばらつきの幅が840 nmに対して±0.6%以内に入っていた。次に図2に示す配置にしたがい1/200デューティー駆動のねじれ角が230°、 $\Delta n \cdot d$ は870 nmのSTN液晶セルの上面に配置し、さらにその上に偏光板を貼付けて液晶セルを作製した。この際の上下偏光板の方向、上下電極基板のラビング方向、補償層の分子の配向方向は図3に示すとうりである。上下偏光板の偏光軸のなす角度は90°、下偏光板と下電極基板のラビング方向のなす角度は45°、上電極基板ラビング方向と補償層の上電極基板と接する面の分子の配向方向とのなす角度は90°、補償層の上偏光板と接する面の分子の配向方向と上偏光板の透過軸のなす角度は45°である。この液晶セルの表示色は完全な白黒、コントラスト比は60、輝度は100 cd/m<sup>2</sup>で、均一性の高い高品位の表示が得られた。

## 【0087】

## 【化34】



\* 印は光学活性炭素を示す。

## 【0088】比較例1

界面活性剤を用いなかった以外は実施例1と同様にしてSTN液晶ディスプレイ用補償板を作製した。この補償板のねじれ角は-230°、 $\Delta n \cdot d$ は840 nmで実施例1で作製したものと同一であったが、補償層の面内の $\Delta n \cdot d$ ばらつきの幅は、±1.1%で実施例1と比べると大きかった。この補償板を用いて実施例1と同様にしてSTN液晶セルに載せて表示性能を調べたところ、コントラスト比は58、輝度は100 cd/m<sup>2</sup>で差があまりなかったが、表示色を黒にした場合、実施例1に比べてややむらが観察された。

## 【0089】実施例2

式(2)の光学活性ポリマー（対数粘度0.15、T<sub>g</sub>=81℃）およびこのポリマーに対して重量で0.3%のパーフルオロアルキルメタクリレートオリゴマーを含

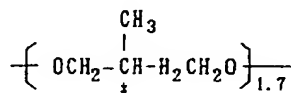
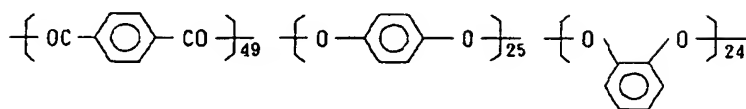
む、固形分濃度20 wt %テトラクロロエタン溶液を調整した。この溶液を用いて、21×29 cmの大きさで厚さが1.1 mmの、ラビング処理したポリビニルアルコール層を有するガラス板上にスピンコート法で塗布したのち、塗布して溶媒を除去した。次に180℃で30分熱処理を行い、さらに冷却固定化して補償層を形成した。この補償層（高分子液晶層）の上に、21 cm×29 cmの大きさで厚さが120  $\mu$ mのポリカーボネートフィルムをアクリル系光学接着剤を用いて貼り付けた。これを水中に1時間浸漬したのち、水中で配向基板と補償層の界面を静かに引き剥がし乾燥した。こうして作製した補償板の補償層のねじれ角は-230°、 $\Delta n \cdot d$ は838 nmであり、面内の $\Delta n \cdot d$ のばらつきの幅は838 nmに対して±0.7%以内に入っていた。この補償板の補償層が液晶セル側になるように図2の配置でテ

ストセルを組立て、その際の各光学軸は図3の配置になるようにした。この液晶セルの表示色は完全な白黒であり、コントラスト比は59、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、黒表示したときにむらはほとんど観察されなかつた。

\*た。

【0090】

【化35】



(2)

#### 【0091】比較例2

界面活性剤を用いなかった以外は実施例2と全く同様にして補償板を作製した。この補償板のねじれ角は-229°、Δndは840nmで実施例1で作製したものとほとんど同一であったが、補償層の面内のΔndばらつきの幅は、±1.3%で実施例2と比べると大きかった。この補償板を用いて実施例1と同様にしてSTN液晶セルに載せて表示性能を調べたところ、コントラスト比は58、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で差がなかったが、表示色を黒にした場合、実施例2に比べてややむらが観察された。

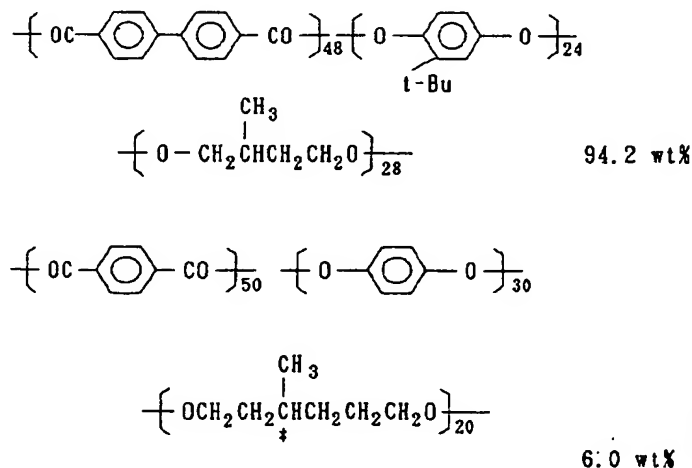
#### 【0092】実施例3

式(3)の混合ポリマー(ベースポリマーの対数粘度0.21、Tg=60℃、光学活性ポリマーの対数粘度0.18)およびこのポリマーに対して重量で1.5%のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー系界面活性剤を含む、30wt%N-メチルピロリドン溶液を調整した。別に21cm×29cmの大きさに厚さが2mmの表面研磨したポリエーテルエー※30

※テルケトンシートを直接ラビング処理して配向基板を作製した。この上に塗布溶液をグラビアコート法により塗布し乾燥したのち、150℃で20分熱処理を行い、次に冷却固定化して補償層を形成した。この補償層の上に、21cm×29cmの大きさに厚さが75μmの粘着剤付きポリカーボネートを貼り付けた。1時間放置した後、配向基板と補償層の界面をロールを用いて静かに引き剥がした。こうして作製した補償板の補償層(高分子液晶層)のねじれ角は-229°、Δn・dは839nmであった。また面内の光学パラメータ分布を測定した結果、面内のΔndのばらつきの幅が839nmに対して±0.6%以内に入っていた。この補償板の補償層が液晶セル側になるように図2の配置でテストセルを組立て、その際の各光学軸は図3の配置になるようにした。この液晶セルの表示色は完全な白黒、コントラスト比は59、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、黒表示したときにむらはほとんど観察されなかった。

【0093】

【化36】



(3)

#### 【0094】比較例3

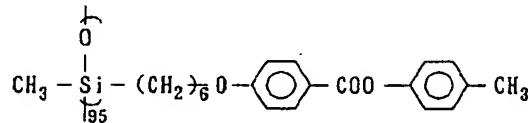
界面活性剤を用いなかった以外は実施例3と全く同様にして補償板を作製した。この補償板のねじれ角は-23

1°、Δndは840nmで実施例1で作製したものとほとんど同一であったが、補償層の面内のΔndばらつきの幅は、±1.3%で実施例3と比べると大きかつた。

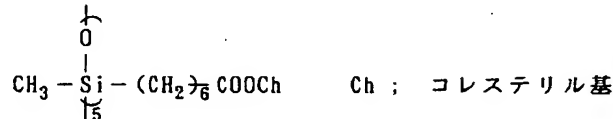
た。この補償板を用いて実施例3と同様にしてSTN液晶セルに載せて表示性能を調べたところ、コントラスト比は60、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で差がなかったが、表示色を黒にした場合、実施例3に比べてややむらが観察された。

#### 【0095】実施例4

式(4)の光学活性ポリマー(対数粘度0.20)およびポリマーに対して重量で0.8%のパーフルオロアルキルアルコキシレート型界面活性剤を含む、固形分濃度20wt%のジメチルブォルムアミド溶液を調整した。別に21cm×29cmの大きさに厚さが50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを直接ラビング処理して配向基板を作製した。この上に塗布溶液をカーテンコート法により塗布し乾燥したのち、100℃で20分\*



(4)



#### 【0097】実施例5

実施例2と同様のポリマーで組成をテレフタル酸単位が50モル%、ヒドロキノン単位が16モル%、カテコール単位が16モル%および光学活性メチルブタンジオール単位が18モル%に変えて合成したポリマーを用いた以外は、実施例2と同様にして調製した15wt%溶液を、幅30cm、厚さ100μmの表面にラビング処理したポリイミド層を有するポリフェニレンサルファイド連続フィルム上に、ボトムフィード3本リバースロールコート法で連続塗布・乾燥した。次に220℃でこの塗布フィルムを連続熱処理した後、厚さ75μm、幅30cmの粘着剤付きトリアセチルセルロースフィルム上に補償層を転写し、さらに補償層の上にトリアセチルセルロースフィルムをラミネートして保護層を形成した。こうして作製した補償フィルムから1mにつき1枚ずつ10cm×10cmの大きさのサンプルを計20枚切り出し、それぞれについて補償層の光学パラメータおよび面内膜厚分布を測定した。20枚のΔndの範囲は140nmから142nm、ねじれ角の範囲は400°から403°の範囲であり、またそれぞれの面内のΔndの範囲も同様で、いずれも±1%の範囲におさまっており、極めて均一な補償膜が得られていた。

#### 【0098】実施例6

実施例4で調製した塗布溶液を用いて、厚さ50μm、幅30cmの表面をラビング処理したポリエチレンテレ

\*熱処理を行い、次に冷却固定化して補償層を形成した。この補償層のねじれ角は-229°、Δndは837nmであった。こうして作製した補償板の補償層(高分子液晶層)の面内の光学パラメータ分布を測定した結果、面内のΔndのばらつきの幅が837nmに対して±0.5%以内に入っていた。この補償板の補償層が液晶セル側になるように図2の配置でテストセルを組立て、その際の各光学軸は図3の配置になるようにした。この液晶セルの表示色は完全な白黒、コントラスト比は55、輝度は100cd/m<sup>2</sup>で、黒表示したときにむらはほとんど観察されなかった。

#### 【0096】

#### 【化37】

フタレート連続フィルム上に、スロットコート法で塗布し、次に溶媒を乾燥により除去した。この連続塗布フィルムを100℃で連続熱処理したのち、厚さ75μm、幅30cmの粘着剤付きトリアセチルセルロースフィルム上に補償層を転写し、さらに補償層の上にトリアセチルセルロースフィルムをラミネートして保護層を形成した。こうして作製した補償フィルムから1mにつき1枚ずつ10cm×10cmの大きさのサンプルを計20枚切り出し、それぞれについて補償層の光学パラメータおよび面内膜厚分布を測定した。20枚のΔndの範囲は550nmから555nm、ねじれ角の範囲は-150°から-152°の範囲であり、またそれぞれの面内のΔndの範囲も同様で、いずれも±1%の範囲におさまっていた。

#### 【0099】実施例7

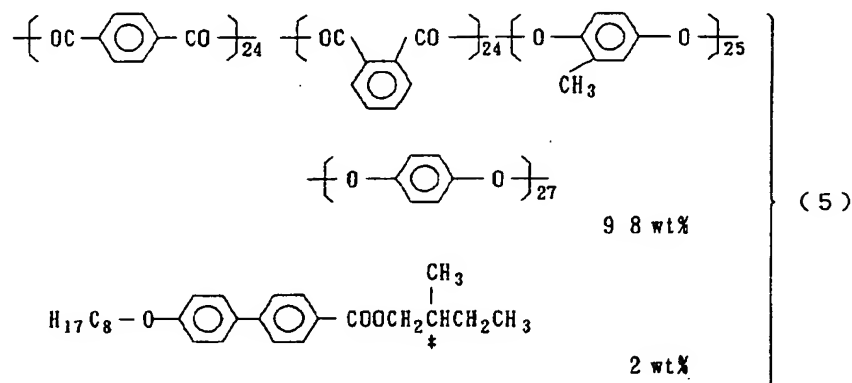
式(5)で示した混合ポリマー(ベースポリマーの対数粘度0.18、Tg=72℃)およびこのポリマーに対して重量で0.25%のパーフルオロアルキルアクリレートオリゴマー系界面活性剤を含む、15wt%パラクロロフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比80/20)溶液を調製した。配向基板として21cm×29cmの大きさの直接ラビングしたポリイミドフィルムを用い、この上に塗布溶液をスピンコート法により塗布した。乾燥後、150℃で40分熱処理し、冷却固定化して補償層を形成した。補償層のねじれ角は-90

度、 $\Delta n d$ は520nmであり、それぞれのパラメータのばらつきは $\pm 1\%$ 以内であった。この補償層の上に粘着剤付き偏光フィルムを貼合わせた後、ポリイミドフィルムと補償層の界面を静かに剥離し補償層を偏光フィルム側に転写した。次にねじれ角90度、 $\Delta n d$ 560nmのツイステッドネマチック (TN) 液晶セルの上に、補償層がセル側になるようにしてこの補償板を配置した。この際各光学軸の設定は、液晶セルの上電極基板の\*

\*ラビング方向と補償層の上電極基板に接する面の分子の配向方向とがなす角度が90度、上下2枚の偏光フィルムのなす角度が90度となるようにした。このテストセルの補償効果を調べた結果、補償板を用いないときに比べて電圧印加時に均一性の高い完全な黒色を得られた。

【0100】

【化38】



\*印は光学活性炭素を示す。

#### 【0101】比較例4

界面活性剤を用いなかった以外は実施例7と全く同様にして補償板を作製した。この補償板のねじれ角は-90°、 $\Delta n d$ は522nmで実施例7で作製したものとはほとんど同一であったが、補償層の面内の $\Delta n d$ ばらつきの幅は、 $\pm 1.5\%$ で実施例7と比べると大きかった。この補償板を用いて実施例7と同様にしてTN液晶セルに載せて表示性能を調べたところ、黒表示の時の均一性に関してやや劣っていた。

#### 【0102】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、高分子液晶を配向基板上に塗布する際に、界面活性剤を用いることによって、得られる高分子液晶補償層の膜厚すなわち $\Delta n d$ などの光学パラメータの均一性が飛躍的に向上し、その結果STN液晶ディスプレイあるいはTFT液晶ディスプレイの色補償および視野角向上の為に補償板の性能が大幅に向上し、工業的に極めて価値が高い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子用補償板の製造法を説明する図である。

【図2】本発明の実施例で使用した液晶セルの断面図である。

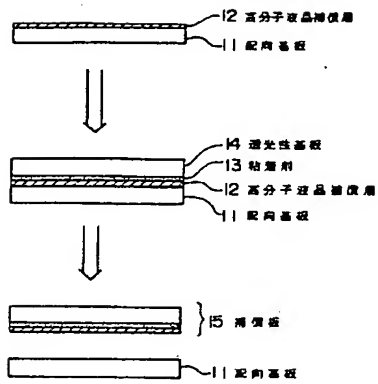
【図3】本発明の実施例で用いた液晶セルを構成する材料の各光学軸の相互の関係を示す。

#### 【符号の説明】

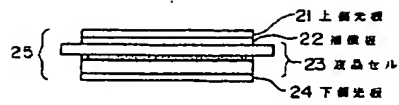
- |     |                          |
|-----|--------------------------|
| 1 1 | 配向基板                     |
| 1 2 | 補償層 (高分子液晶層)             |
| 1 3 | 粘着剤層                     |
| 1 4 | 透光性基板                    |
| 1 5 | 本発明の補償板                  |
| 2 1 | 上偏光板                     |
| 2 2 | 本発明の補償板                  |
| 2 3 | STN液晶セル                  |
| 2 4 | 下偏光板                     |
| 3 1 | 下偏光板透過軸                  |
| 3 2 | 上偏光板透過軸                  |
| 3 3 | 下電極基板ラビング方向              |
| 3 4 | 上電極基板ラビング方向              |
| 3 5 | 補償層の上電極基板と接している面の分子の配向方向 |
| 3 6 | 補償層の上偏光板と接している面の分子の配向方向  |
| 3 a | 液晶セル分子のねじれ角              |
| 3 b | 補償層の分子のねじれ角              |
| 3 C | 3 1と3 3のなす角度             |
| 3 d | 3 4と3 5のなす角度             |
| 3 e | 3 1と3 2のなす角度             |
| 3 f | 3 2と3 6のなす角度             |



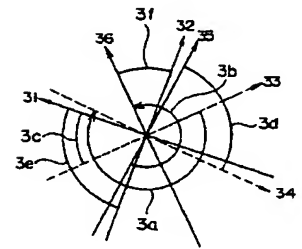
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 清原 稔和

神奈川県横浜市港南区大久保3の35の1